

JP2003021897

Title:
PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND CIRCUIT BOARD

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition capable of retaining suitability to patterning excellent in both sensitivity and resolution even when the amount of a photosensitive agent blended is reduced so as to obtain a light-colored polyimide resin film after imidation and to provide a circuit board with an insulating film obtained from the photosensitive resin composition. **SOLUTION:** The photosensitive resin composition 2 contains a polyamic acid resin and 5-10 pts.wt. 1,4-dihydropyridine derivative and carboxylic acid derivative based on 100 pts.wt. polyamic acid resin. The composition 2 is capable of forming a good negative type pattern film with a high residual film rate and high resolution in a range in which transparency is retained without using a large quantity of the photosensitive agent that colors the film. The circuit board with an insulating film obtained from the photosensitive resin composition is effectively used as a high reliability circuit board.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-21897

(P2003-21897A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	F I		デマコード [*] (参考)
G 0 3 F	7/004	5 3 1	C 0 3 F	7/004	5 3 1 2 H 0 2 5
		5 0 1			5 0 1 5 E 3 1 4
		5 0 3			5 0 3
	7/038	5 0 4		7/038	5 0 4
H 0 5 K	1/03	6 1 0	H 0 5 K	1/03	6 1 0 P
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2001-205804(P2001-205804)

(22) 出願日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 近藤 隆

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 望月 周

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 100103517

弁理士 岡本 寛之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物および回路基板

(57) 【要約】

【課題】 イミド化後に淡色のポリイミド樹脂の皮膜を得るために、感光剤の配合量を低減しても、感度、解像度ともに優れたパターンニング性を保持することのできる、感光性樹脂組成物、および、その感光性樹脂組成物から得られる絶縁層を有する、回路基板を提供すること。

【解決手段】 感光性樹脂組成物2として、ポリアミック酸樹脂と、そのポリアミック酸樹脂100重量部に対して5~10重量部の1,4-ジヒドロピリジン誘導体と、カルボン酸誘導体とを含有させる。この感光性樹脂組成物2では、皮膜を着色させる感光剤を多く用いずに、透明性を保持した範囲において、高残膜率および高解像度で、良好なネガ型のパターンの皮膜として形成することができる。よって、この感光性樹脂組成物から得られる絶縁層を有する回路基板は、信頼性の高い回路基板として有効に用いられる。

(a)

(b)

(c)

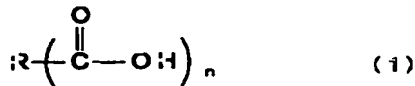
(d)

(e)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミック酸樹脂と、前記ポリアミック酸樹脂100重量部に対して5～10重量部の1, 4-ジヒドロピリジン誘導体と、下記一般式(1)で表わされるカルボン酸誘導体とを含有することを特徴とする、感光性樹脂組成物。

【化1】



(式中、Rは、有機基を示し、nは、1～6の数を示す。)

【請求項2】 ポリアミック酸樹脂100重量部に対して、上記一般式(1)で表わされるカルボン酸誘導体を5～40重量部含有していることを特徴とする、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 上記一般式(1)で表わされるカルボン酸誘導体が、ピロメリット酸、イソフタル酸またはコハク酸の少なくともいずれかであることを特徴とする、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物から得られる絶縁層を有していることを特徴とする、回路基板。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物から得られる表面保護層を有していることを特徴とする、回路基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は感光性樹脂組成物および回路基板に関し、詳しくは、回路基板の絶縁層の形成のために好適に用いられる感光性樹脂組成物、および、その感光性樹脂組成物から得られる絶縁層を有する、回路基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体を感光剤として含有する感光性ポリアミック酸樹脂は、例えば、特開平6-75376号公報、特開平7-271034号公報、特開平10-39510号公報などに記載されている。このような感光性ポリアミック酸樹脂を、基材に塗工して、所定のフォトマスクを介して活性光線を照射し、露光および現像後、加熱によりイミド化すれば、ポリイミド樹脂からなる所定のパターン of 皮膜を形成することができる。

【0003】 このような1, 4-ジヒドロピリジン誘導体を感光剤として含有する感光性ポリアミック酸樹脂は、感度および解像度に優れ、所定のパターンとして得られる皮膜も高い耐熱性を有するため、回路基板の層間絶縁層や表面保護層(絶縁保護層)などの絶縁層の形成に用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開平6-75376号公報や、特開平7-271034号公報に記載される1, 4-ジヒドロピリジン誘導体を感光剤として含有する感光性ポリアミック酸樹脂は、最終的に300℃以上でイミド化した後の皮膜が、濃色(黒褐色)となるので、例えば、回路基板の表面保護層として用いる場合には、濃色のために表面保護層の下にある導体回路部分が見ずらく、導体回路の外観を検査しづらいという不具合を有しており、より透明性の高いものが望まれている。

【0005】 そこで、透明性を高める方法として、感光剤の配合量を低減する方法が考えられるが、感光剤の配合量を低減すると残膜率が低くなり、高感度、高解像度である良好なパターンを形成することができないという不具合を生じる。

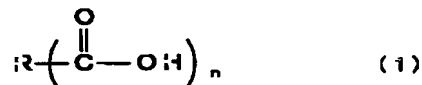
【0006】 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、イミド化後に淡色のポリイミド樹脂の皮膜を得るために、感光剤の配合量を低減しても、感度、解像度ともに優れたパターンニング性を保持することのできる、感光性樹脂組成物、および、その感光性樹脂組成物から得られる絶縁層を有する、回路基板を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明の感光性樹脂組成物は、ポリアミック酸樹脂と、前記ポリアミック酸樹脂100重量部に対して5～10重量部の1, 4-ジヒドロピリジン誘導体と、下記一般式(1)で表わされるカルボン酸誘導体とを含有することを特徴としている。

【0008】

【化2】



(式中、Rは、有機基を示し、nは、1～6の数を示す。)

また、本発明の感光性樹脂組成物は、ポリアミック酸樹脂100重量部に対して、上記一般式(1)で表わされるカルボン酸誘導体を5～40重量部含有していることが好ましい。

【0009】 また、本発明の感光性樹脂組成物では、上記一般式(1)で表わされるカルボン酸誘導体が、ピロメリット酸、イソフタル酸またはコハク酸の少なくともいずれかであることが好ましい。

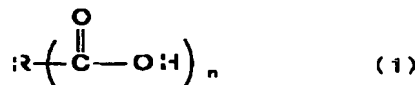
【0010】 さらに、本発明は、これら感光性樹脂組成物から得られる絶縁層を有している回路基板、および、これら感光性樹脂組成物から得られる表面保護層を有している回路基板をも含むものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の感光性樹脂組成物は、ポリアミック酸樹脂と、そのポリアミック酸樹脂100重量部に対して5～10重量部の1, 4-ジヒドロピリジン誘導体と、下記一般式(1)で表わされるカルボン酸誘導体とを含有している。

【0012】

【化3】

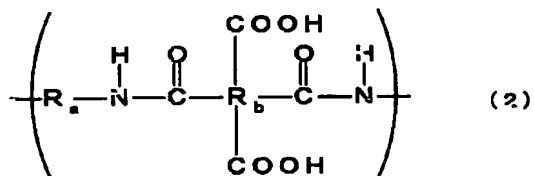


(式中、Rは、有機基を示し、nは、1～6の数を示す。)

本発明に用いられるポリアミック酸樹脂は、ポリイミド樹脂の前駆体であって、特に限定されないが、通常、下記一般式(2)で示される繰り返し単位構造を有し、例えば、その重量平均分子量が、5000～200000程度、好ましくは、10000～100000程度である。

【0013】

【化4】



(式中、R_aは、2価の有機基を示し、R_bは、4価の有機基を示す。)

上記式(2)中、R_bで示される4価の有機基としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、ペリレン、ジフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン、ジフェニルプロパン、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ベンゾフェノン、ブタン、シクロブタンなどの骨格を有する、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族、脂環族の4価の有機基が挙げられる。好ましくは、ベンゼン、ジフェニル、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ベンゾフェノンの骨格を有する4価の有機基が挙げられる。なお、これら4価の有機基は、1種類のみであってもよく、また、2種類以上であってもよい。

【0014】また、上記式(2)中、R_aで示される2価の有機基としては、例えば、ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、ジフェニルメタン、ジフェニルプロパン、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジフェニルスルホキシド、ジフェニルスルホン、ジフェニル、ベンゼン、ジフェノキシベンゼンなどの骨格を有する、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族、脂環族の2価の有機基が挙げられる。好ましくは、ジフェニルエーテル、ベンゼン、ジフェノキシベンゼンの骨格を有する2価の有機基が挙

げられる。なお、これら2価の有機基は、1種類のみであってもよく、また、2種類以上であってもよい。

【0015】このようなポリアミック酸樹脂は、より具体的には、有機テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることによって得ることができる。有機テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン酸二無水物などが挙げられる。また、それらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

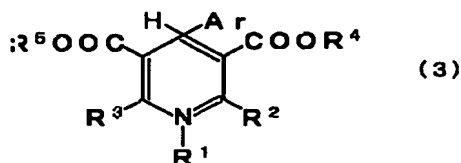
【0016】また、ジアミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2-ジメチルビフェニル、2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、オキシジアニリンなどが挙げられる。また、それらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0017】そして、ポリアミック酸樹脂は、これら有機テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、実質的に等モル比となるような割合で、適宜の有機溶剤、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性溶剤中で、通常、0～90℃で1～48時間反応させることによって、ポリアミック酸樹脂の溶液として得るようにすればよい。

【0018】本発明に用いられる1, 4-ジヒドロピリジン誘導体は、下記一般式(3)で表わされる。

【0019】

【化5】



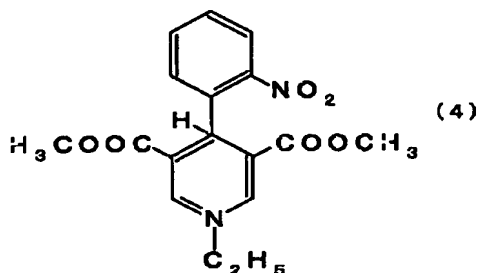
(式中、Arは、オルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R1は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、R2、R3、R4およびR5は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)

上記式(3)中、Arで示されるオルソ位にニトロ基を有する芳香族基として、好ましくは、*o*-ニトロフェニル基が挙げられ、また、R1で示される水素原子または炭素数1～5のアルキル基として、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられ、R2、R3、R4およびR5で示される水素原子または炭素数1～4のアルキル基として、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基が挙げられる。特に、R2およびR3としては、水素原子が好ましい。

【0020】このような1, 4-ジヒドロピリジン誘導体は、より具体例には、例えば、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン、1-メチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン、1-プロピル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン、1-プロピル-3, 5-ジエトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジンが挙げられる。これら1, 4-ジヒドロピリジン誘導体のなかでは、下記式(4)で表わされる1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジンが好ましい。

【0021】

【化6】



このような1, 4-ジヒドロピリジン誘導体は、例えば、置換ベンズアルデヒドと、その2倍モル量のアルキルプロピオレート(プロパギル酸アルキルエステル)と相当する第1級アミンとを、氷酢酸中で還流下に反応させることにより、得ることができる。(Khim. Geterotsikl. Soed., pp. 1067-1

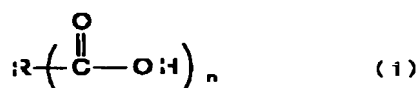
071, 1982)

本発明において、1, 4-ジヒドロピリジン誘導体は、ポリアミック酸樹脂100重量部に対して、5～10重量部の範囲で配合される。配合量がこれより少ないと、得られる感光性樹脂組成物に活性光線を照射したときに、アルカリ性現像剤に対する露光部分の溶解性の低減効果が乏しく、形成されるパターンが不鮮明となる。一方、配合量がこれより多いと、得られるフィルム(皮膜)の透明性が得られない。

【0022】本発明に用いられるカルボン酸誘導体は、下記一般式(1)で表わされる。

【0023】

【化7】



(式中、Rは、有機基を示し、nは、1～6の数を示す。)

上記式(1)中、Rで示される有機基としては、例えば、ベンゼンや炭素数1～6のアルキルなどの骨格を有する、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族、脂環族の1～6個の有機基が挙げられる。なお、これらの有機基は、1種類のみであってもよく、また、2種類以上であってもよい。また、上記式(1)中、nは、1～6、好ましくは、2～4である。

【0024】このようなカルボン酸誘導体を配合することで、本発明の感光性樹脂組成物に活性光線を照射したときの非露光部分の、アルカリ性現像剤による溶解性を増加させ、残膜率を上昇させることができる。これは、感光性樹脂組成物の溶液を塗工乾燥して得られる皮膜中に、カルボン酸誘導体を均一に溶解することにより可能とすることができる。また、カルボキシル基をより多く有するカルボン酸誘導体が、残膜率上昇の効果が高いと予想され、また、フィルム形成時のフィルムの伸び量を確保するため、配合部数はなるべく少量であることが好ましい。

【0025】これらの観点より、カルボン酸誘導体として、より具体的には、例えば、ピロメリット酸、トリメリット酸、フタル酸(イソフタル酸、テレフタル酸、オルソフタル酸)、コハク酸などが挙げられ、好ましくは、ピロメリット酸、イソフタル酸、コハク酸が挙げられる。なかでも、分子量が低く、かつ、カルボキシル基を4つ有するピロメリット酸が、特に好ましく挙げられる。

【0026】本発明において、カルボン酸誘導体は、ポリアミック酸樹脂100重量部に対して、通常、5～40重量部、好ましくは、5～10重量部の範囲で配合される。配合量がこれより少ないと、残膜率を高める効果が少ない場合があり、一方、配合量がこれより多いと、

カルボン酸誘導体のポリアミミック酸樹脂に対する溶解限度を超えて析出してしまい、イミド化後に得られる皮膜の特性が低下する場合がある。

【0027】そして、本発明の感光性樹脂組成物は、例えば、上記したように、ポリアミミック酸樹脂の溶液を調製した後、1, 4-ジヒドロピリジン誘導体およびカルボン酸誘導体を、上記した割合で配合し、混合溶解することによって、容易に得ることができる。

【0028】このようにして得られる本発明の感光性樹脂組成物は、これを所定の基材上に塗工し、乾燥後、所定形状のフォトマスクを介して活性光線を照射し、加熱（露光後加熱）することによって、ネガ型の潜像を形成することができ、これを現像することで、従来より少ない現像剤の配合量において、高感度および高解像度で、しかも、膜減りの少ない、良好なネガ型のパターン of 皮膜として形成することができる。

【0029】そして、これを加熱によりイミド化することによって、透明性を保持した淡色の皮膜として得ることができ、さらに、耐熱性、電気的特性、機械的特性および基材との密着性に優れるポリイミド樹脂の皮膜として形成することができる。そのため、このような本発明の感光性樹脂組成物は、半導体工業における固体素子や回路基板の絶縁や保護のために用いられる層間絶縁層や表面保護層などの絶縁層を形成するための材料として好適に用いることができる。

【0030】次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いて、回路基板の絶縁層を形成する方法を説明する。

【0031】この方法では、図1(a)に示すように、まず、所定の基材1を用意して、図1(b)に示すように、感光性樹脂組成物2を、その基材1上に塗工した後、熱風乾燥などにより加熱乾燥させて、感光性樹脂組成物2から溶剤を除去して皮膜を形成する。

【0032】基材1としては、例えば、銅、アルミニウム、ステンレス、銅-ベリリウム、リン青銅、鉄-ニッケルなどの金属または合金の箔または板、例えば、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂などのプラスチックのフィルムなどが挙げられる。

【0033】感光性樹脂組成物2の塗工は、例えば、スピンコート、バーコートなどの公知の塗工方法によればよく、基材1の形状や、塗工の厚さに合わせて、適宜好適な方法により塗工すればよい。また、その乾燥後の厚みが、0.1~50μm、好ましくは、1~30μmとなるように塗工することが好ましい。なお、塗工の前に、基材1の表面に、予めシランカップリング剤やチタネート系カップリング剤を下塗りしておくことによって、密着性を向上させることができる。

【0034】そして、乾燥は、通常、40℃~150℃で行なう。40℃より低いと、溶剤の除去速度が遅く、また、150℃より高いと、ポリアミミック酸樹脂のイミド化が開始する場合がある。好適には、60~100℃

にて行なう。

【0035】次いで、図1(c)に示すように、乾燥された感光性樹脂組成物2に、フォトマスク3を介して活性光線を照射することにより露光した後、必要により加熱することによって、ネガ型の潜像を形成し、図1

(d)に示すように、これを現像することによって、ネガ型の画像、すなわち、所定のパターン of 皮膜を形成する。

【0036】活性光線は、紫外線が好ましく用いられ、その露光波長が、300~450nm、さらには、350~420nmであることが好ましく、その露光積算量が、100~5000mJ/cm²、さらには、200~3000mJ/cm²であることが好ましい。また、露光後には、約140℃以上で加熱（露光後加熱）することが好ましい。露光後加熱を、約140℃以上で行なうことによって、アルカリ水溶液からなる現像液に対する露光部分の溶解性を低減させ、次の現像において、ネガ型の画像を良好に形成することができる。

【0037】次いで、現像処理においては、浸漬法やスプレー法などの公知の方法により行なえばよく、現像温度としては、通常、25~50℃の範囲が適当である。また、用いられる現像剤としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウムなどのような有機アルカリ水溶液や、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリ水溶液が挙げられる。アルカリ濃度は、通常、2~5重量%の範囲が適当であり、また、必要に応じて、アルカリ水溶液には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコールなどの低級脂肪族アルコールを添加してもよい。このようなアルコールの添加量は、通常、50重量%以下である。

【0038】そして、現像後、水洗することによって、所定のパターンとされた感光性樹脂組成物2（ポリアミミック酸樹脂）の皮膜を得ることができる。

【0039】このような露光および現像において、本発明の感光性樹脂組成物2には、カルボン酸誘導体が配合されているので、感光剤が少量であっても、優れた感度および解像度で、パターンニングすることができる。

【0040】そして、図1(e)に示すように、このように所定のパターンで形成された感光性樹脂組成物2の皮膜を硬化させることにより、ポリイミド樹脂からなる絶縁層4を得ることができる。硬化は、公知の方法により行なえばよく、例えば、真空中または不活性ガス雰囲気下において、350~500℃程度で、数時間加熱することが好ましい。これによって、ポリアミミック酸樹脂がイミド化されて、ポリイミド樹脂からなる皮膜の絶縁層4が形成される。

【0041】そして、回路基板として使用するためには、例えば、図2(a)に示すように、この絶縁層4をベース層4として、そのベース層4の上に、導体層5を、例えば、サブトラクティブ法、アディティブ法、セ

ミアディティブ法などの公知のパターンニング法によって、所定の回路パターンとして形成し、次いで、図2 (b) に示すように、必要により、その導体層5を絶縁層からなる表面保護層6によって被覆すればよい。なお、導体層5を形成するための導体としては、例えば、銅、ニッケル、金、はんだ、またはこれらの合金などが用いられ、その厚みは、通常、1~15 μm である。また、表面保護層6としては、本発明の感光性樹脂組成物から形成されるポリイミド樹脂を用いればよい。表面保護層6の厚みは、通常、2~25 μm である。なお、用途などによっては、その他の表面保護層6として通常用いられる公知の樹脂を用いてもよい。

【0042】このようにして得られる回路基板のベース層4は、耐熱性、電気的特性および機械的特性、さらには、基材1との密着性に優れるとともに、また、表面保護層6は、感光性樹脂組成物2の感光剤の配合量が、ポリアミック酸100重量部に対して10重量部以下の場合には、300℃以上で加熱硬化されても淡色の皮膜として得られるので、表面保護層6内にある導体層5の回路パターンの外観を容易に観察することができ、検査が容易となり、したがって、信頼性の高い回路基板として有効に用いることができる。

【0043】すなわち、このような回路基板は、より具体的には、図3 (a) に示すように、例えば、ポリイミド樹脂などからなる絶縁層4上に、銅箔などからなる導体層5が直接積層されている2層基材7を用意して、図3 (b) に示すように、この2層基材7の導体層4を、サブトラクティブ法などによって所定の回路パターンに形成した後、図3 (c) に示すように、所定の回路パターンとされた導体層5上に、本発明の感光性樹脂組成物を塗工して皮膜を形成した後、上記と同様に、活性光線の露光および現像によりパターンニングし、その後、硬化させることにより、所定の開口部分8を有するポリイミド樹脂からなる表面保護層6を形成すればよい。そして、その開口部分8に露出する導体層5上に、めっきなどにより電極を形成すればよい。

【0044】なお、このような回路基板は、2層基材を用いて製造する場合に限らず、広く公知の基材を用いて製造することができ、例えば、ポリイミド樹脂などからなる絶縁層と、銅箔などからなる導体層とが接着剤層を介して積層されている3層基材などを用いて製造してもよい。

【0045】また、このような回路基板において、より具体的には、例えば、本発明の感光性樹脂組成物を用いて、半導体素子実装用のインターポーザの表面保護層を形成すれば、信頼性の高い半導体素子実装用のインターポーザとして有効に用いることができる。

【0046】

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、何ら実施例およ

び比較例に限定されることはない。

【0047】実施例1

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物1モルと、p-フェニレンジアミン0.85モルと、4, 4'-オキシジアニリン0.15モルとを、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中に、モノマー合計濃度14重量%となるように溶解させ、室温下で4時間、さらに65℃に加温して72時間反応させ、ポリアミック酸樹脂の溶液を得た。

【0048】この溶液に、ポリアミック酸樹脂 (固形分) 100重量部に対して、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン10重量部と、ピロメリット酸5重量部とを加え、均一に攪拌溶解させて、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0049】この感光性樹脂組成物の溶液を、厚さ25 μm のステンレス箔 (SUS304) 上に、スピンコータを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが25 μm となるように塗工し、90℃で15分間加熱乾燥して皮膜を形成した。

【0050】次に、フォトマスクを介して、露光量700 mJ/cm^2 にて紫外線 (波長 $\lambda = 350 \sim 420 \text{ nm}$) を露光し、180℃で10分間、熱風循環式オープン中で露光後加熱を行ない、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド5重量%溶液 (水: エキネン = 1: 1) で45℃にて現像処理することにより、ネガ型画像を形成した。残膜率は60%であり、現像時間は40分であった。

【0051】なお、残膜率は、露光後加熱直後のポリアミック酸樹脂の膜厚に対する、上記現像直後のポリアミック酸樹脂の膜厚の割合である。

【0052】その後、1.33 Paの真空中に減圧した状態で、385℃で加熱し、ポリアミック酸樹脂をイミド化することにより、ポリイミド樹脂からなる皮膜を形成した。得られた皮膜の厚みは10 μm で、着色はあまりなく、下地のSUS箔が十分に透けて見えた。

【0053】実施例2

実施例1と同一のポリアミック酸樹脂の溶液を用い、この溶液に、ポリアミック酸樹脂 (固形分) 100重量部に対して、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン10重量部と、ピロメリット酸10重量部とを加え、均一に攪拌溶解させて、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0054】その後、実施例1と同様にしてSUS箔上にポリアミック酸樹脂のネガ型のパターンの皮膜を形成した。なお、残膜率は56%であり、現像時間は20分であった。

【0055】さらに実施例1と同様に、385℃でイミド化を行ない、ポリイミド樹脂からなる皮膜を形成し

た。なお、得られた皮膜の厚みは10 μ mで、着色はあまりなく、下地のSUS箔が十分に透けて見えた。

【0056】実施例3

実施例1と同一のポリアミック酸樹脂の溶液を用い、この溶液に、ポリアミック酸樹脂(固形分)100重量部に対して、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン5重量部と、イソフタル酸10重量部とを加え、均一に攪拌溶解させて、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0057】その後、実施例1と同様にしてSUS箔上にポリアミック酸樹脂のネガ型のパターンを形成した。なお、残膜率は71%であり、現像時間は43分であった。

【0058】さらに実施例1と同様に、385℃でイミド化を行ない、ポリイミド樹脂からなる皮膜を形成した。なお、得られた皮膜の厚みは10 μ mで、着色はあまりなく、下地のSUS箔が十分に透けて見えた。

【0059】実施例4

実施例1と同一のポリアミック酸樹脂の溶液を用い、この溶液に、ポリアミック酸樹脂(固形分)100重量部に対して、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン5重量部と、コハク酸10重量部とを加え、均一に攪拌溶解させて、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0060】その後、実施例1と同様にしてSUS箔上にポリアミック酸樹脂のネガ型のパターンを形成した。なお、残膜率は51%であり、現像時間は84分であった。

【0061】さらに実施例1と同様に、385℃でイミド化を行ない、ポリイミド樹脂からなる皮膜を形成した。なお、得られた皮膜の厚みは10 μ mで、着色はあまりなく、下地のSUS箔が十分に透けて見えた。

【0062】比較例1

実施例1と同一のポリアミック酸樹脂の溶液を用い、この溶液に、ポリアミック酸樹脂(固形分)100重量部に対して、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン15重量部を加え、均一に攪拌溶解させて、カルボン酸誘導体が配合されていない感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0063】その後、実施例1と同様にしてSUS箔上にポリアミック酸樹脂のネガ型のパターンを形成し、さらに実施例1と同様に、385℃でイミド化を行ない、ポリイミド樹脂からなる皮膜を形成した。得られた皮膜の厚みは10 μ mであった。

【0064】なお、この比較例1においては、パターン形成後の皮膜の残膜率が66%であり、実施例1~4とほぼ同じであったが、イミド化後の皮膜は、黒褐色で下地のSUS箔が透けて見えなかった。

【0065】比較例2

実施例1と同一のポリアミック酸樹脂の溶液を用い、この溶液に、ポリアミック酸樹脂(固形分)100重量部に対して、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン10重量部を加え、均一に攪拌溶解させて、カルボン酸誘導体が配合されていない感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0066】その後、実施例1と同様にしてSUS箔上にポリアミック酸樹脂のネガ型のパターンを形成し、さらに実施例1と同様に、385℃でイミド化を行ない、ポリイミド樹脂からなる皮膜を形成した。

【0067】なお、この比較例2においては、イミド化後の皮膜は、着色はあまりなく、下地のSUS箔が十分に透けて見えたが、パターン形成後の皮膜の残膜率が46%であり、実施例1~4と比較して低く、実用的に使用できるものではなかった。

【0068】比較例3

実施例1と同一のポリアミック酸樹脂の溶液を用い、この溶液に、ポリアミック酸樹脂(固形分)100重量部に対して、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン5重量部を加え、均一に攪拌溶解させて、カルボン酸誘導体が配合されていない感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0069】その後、実施例1と同様にしてSUS箔上にポリアミック酸樹脂のネガ型のパターンを形成し、さらに実施例1と同様に、385℃でイミド化を行ない、ポリイミド樹脂からなる皮膜を形成した。

【0070】なお、この比較例3においては、イミド化後の皮膜は、着色はあまりなく、下地のSUS箔が十分に透けて見えたが、パターン形成後の皮膜の残膜率が28%であり、実施例1~4と比較して低く、実用的に使用できるものではなかった。

【0071】比較例4

実施例1と同一のポリアミック酸樹脂の溶液を用い、この溶液に、ポリアミック酸樹脂(固形分)100重量部に対して、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン2重量部を加え、均一に攪拌溶解させて、カルボン酸誘導体が配合されていない感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0072】その後、実施例1と同様にしてSUS箔上にポリアミック酸樹脂のネガ型のパターンを形成し、さらに実施例1と同様に、385℃でイミド化を行ない、ポリイミド樹脂からなる皮膜を形成した。

【0073】なお、この比較例4においては、イミド化後の皮膜は、着色はあまりなく、下地のSUS箔が十分に透けて見えたが、パターン形成後の皮膜の残膜率が22%であり、実施例1~4と比較して低く、実用的に使用できるものではなかった。

【0074】比較例5

実施例1と同一のポリアミック酸樹脂の溶液を用い、この溶液に、ポリアミック酸樹脂（固形分）100重量部に対して、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン2重量部と、ピロメリット酸10重量部とを加え、均一に攪拌溶解させて、カルボン酸誘導体が配合されていない感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0075】その後、実施例1と同様にしてSUS箔上にポリアミック酸樹脂のネガ型のパターンを形成し、さらに実施例1と同様に、385℃でイミド化を行ない、ポリイミド樹脂からなる皮膜を形成した。

【0076】なお、この比較例4においては、イミド化後の皮膜は、着色はあまりなく、下地のSUS箔が十分に透けて見えたが、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジンの配合量が5重量部よりも少ないため、ピロメリット酸を配合しても、パターン形成後の皮膜の残膜率が29%であり、実施例1~4と比較して低く、実用的に使用できるものではなかった。

【0077】なお、以上の実施例および比較例の結果を、表1にまとめて示す。

【0078】

【表1】

実施例・比較例	感光剤配合量 (重量部)	カルボン酸誘導体		透明性	残膜率
		種類	重量部		
実施例1	10	ピロメリット酸	5	○	○
実施例2	10	ピロメリット酸	10	○	○
実施例3	5	イソフタル酸	10	○	○
実施例4	5	コハク酸	10	○	○
比較例1	15	なし	—	×	○
比較例2	10	なし	—	○	×
比較例3	5	なし	—	○	×
比較例4	2	なし	—	○	×
比較例5	2	ピロメリット酸	10	○	×

感光剤： 1-エチル-3,5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1,4-ジヒドロピリジン

透明性評価 ○：十分透けて見える
×：見えない

残膜率評価 ○：残膜率50%より大きい
×：残膜率50%以下

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物によれば、皮膜を着色させる感光剤を多く用いずに、透明性を保持した範囲において、高残膜率および高解像度で、良好なネガ型のパターンを形成することができる。

【0079】そして、感光剤の配合量が少量であるため、これを加熱によりイミド化することによって、着色が少なく、淡色の皮膜として形成することができ、耐熱性、電気的特性、機械的特性に優れるポリイミド樹脂の皮膜として形成することができる。

【0080】したがって、このような本発明の感光性樹脂組成物は、半導体工業における固体素子や回路基板の絶縁や保護のために用いられる層間絶縁層や表面保護層などの絶縁層を形成するための材料として好適に用いることができ、得られた回路基板は、信頼性の高い回路基板として、有効に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の感光性樹脂組成物を用いて、回路基板の絶縁層を形成する方法を示す一実施形態の工程図であって

(a)は、基材を用意する工程、(b)は、その基材の

上に、感光性樹脂組成物の皮膜を形成する工程、(c)は、その皮膜を、フォトマスクを介して露光させる工程、(d)は、その皮膜を、現像する工程、(e)は、皮膜を硬化させて、絶縁層を形成する工程を示す。

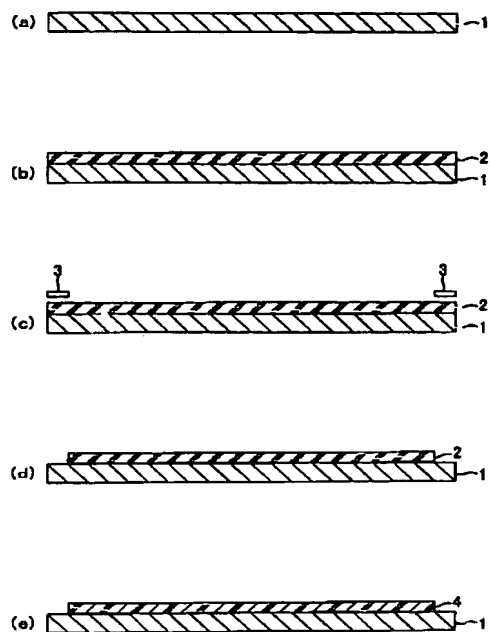
【図2】図1に続いて、回路基板を形成する方法を示す一実施形態の工程図であって、(a)は、絶縁層上に導体層を所定の回路パターンで形成する工程、(b)は、導体層上に表面保護層を形成する工程を示す。

【図3】本発明の感光性樹脂組成物を用いて、回路基板を形成する方法を示す他の実施形態の工程図であって、(a)は、2層基材を用意する工程、(b)は、2層基材の導体層を所定の回路パターンに形成する工程、(c)は、導体層上に開口部分を有する表面保護層を形成する工程を示す。

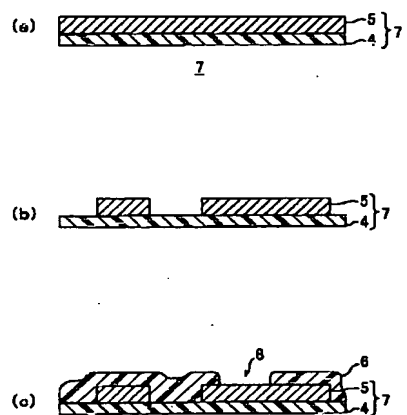
【符号の説明】

- 1 基材
- 2 感光性樹脂組成物
- 3 フォトマスク
- 4 ベース層
- 6 表面保護層

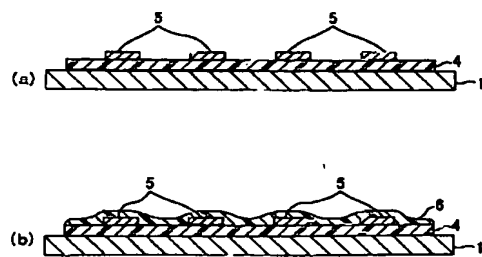
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
H05K 3/28

識別記号

F I
H05K 3/28

D

(参考)

(72)発明者 金城 直隆
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(10) 2003-21897 (P2003-21897A)

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA10 AA20 AB15
AC01 AD01 BD10 CB25 CC20
FA29
5E314 AA24 AA27 BB01 CC01 FF01
GG17